

RESIST COMPOSITION

Publication number: JP2004302440 (A)

Publication date: 2004-10-28

Inventor(s): KAI TOSHIYUKI; TSUJI TAKAYUKI +

Applicant(s): JSR CORP +

Classification:

- **international:** **G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; H01L21/027; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; H01L21/027**

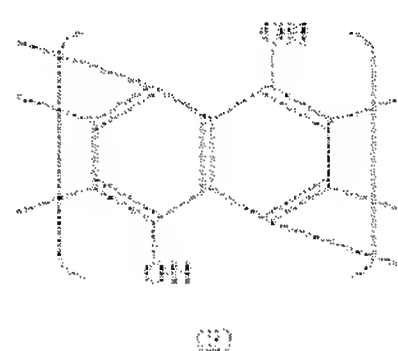
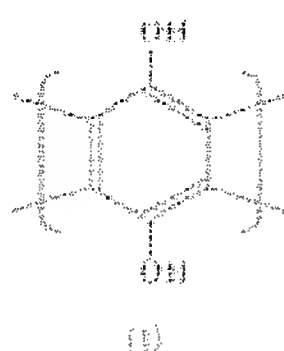
- **European:**

Application number: JP20040052036 20040226

Priority number(s): JP20040052036 20040226; JP20030073386 20030318

Abstract of **JP 2004302440 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive or negative resist composition excellent in roughness, etching durability, sensitivity and resolution and capable of stably forming a fine pattern with high accuracy, and in particular, to provide a chemically amplified positive or negative resist composition which is effectively sensitive to electron beams and X rays and suitable for electron beams and X rays. ; **SOLUTION:** The positive resist composition contains: an alkali-insoluble or a hardly alkali soluble resin (A) having an acid dissociating group; a compound (B) which generates an acid by irradiation of electron beams or radiation at ≤ 140 nm wavelengths; and at least one compound (C) selected from a compound (C-1) having 1,000 molecular weight and a chemical structure unit expressed by formula (1) or formula (2) and a compound (C-2) which generates the above compound (C-1) by the effect of an acid. The negative resist composition contains: an alkali-soluble resin (D); the above compound (B); an acid crosslinking agent (E); and the above compound (C). ; **COPYRIGHT:** (C)2005,JPO&NCIPI



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-302440

(P2004-302440A)

(43) 公開日 平成16年10月28日 (2004. 10. 28)

(51) Int. Cl. ⁷

F 1

テーマコード (参考)

G O 3 F 7/004

G O 3 F 7/004 5 O 1

2 H O 2 5

G O 3 F 7/038

G O 3 F 7/038 6 O 1

G O 3 F 7/039

G O 3 F 7/039 6 O 1

H O 1 L 21/027

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2004-52036 (P2004-52036)
(22) 出願日 平成16年2月26日 (2004. 2. 26)
(31) 優先権主張番号 特願2003-73386 (P2003-73386)
(32) 優先日 平成15年3月18日 (2003. 3. 18)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004178
J S R 株式会社
東京都中央区築地五丁目6番10号
(74) 代理人 100100251
弁理士 和気 操
(72) 発明者 甲斐 敏之
東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
R 株式会社内
(72) 発明者 辻 隆幸
東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
R 株式会社内
F ターム (参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC05
AC06 AD01 AD03 BE00 BE10
BG00 CB14 CB16 CB17 CB41
CB45 CC20

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 ラフネス、エッチング耐性、感度、解像度に優れ、微細パターンを高精度にかつ安定して形成することができるポジ型、ネガ型レジスト組成物、特に電子線、X線に有効に感応する電子線、X線用として好適な化学増幅型ポジ、ネガレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 ポジ型レジスト組成物は、酸解離性基を有するアルカリ不溶またはアルカリ難溶性樹脂 (A) と、電子線または140nm以下の波長を有する放射線の照射により酸を発生する化合物 (B) と、下記式 (1) あるいは下記式 (2) で表される化学構造単位を分子内に有する分子量が1000以下の化合物 (C-1)、および酸的作用により上記化合物を生成する化合物 (C-2) から選ばれた少なくとも一つの化合物 (C) とを含み、ネガ型レジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂 (D) と、上記化合物 (B) と、酸架橋剤 (E) と、上記化合物 (C) とを含む。

【化1】

【選択図】 無

【特許請求の範囲】

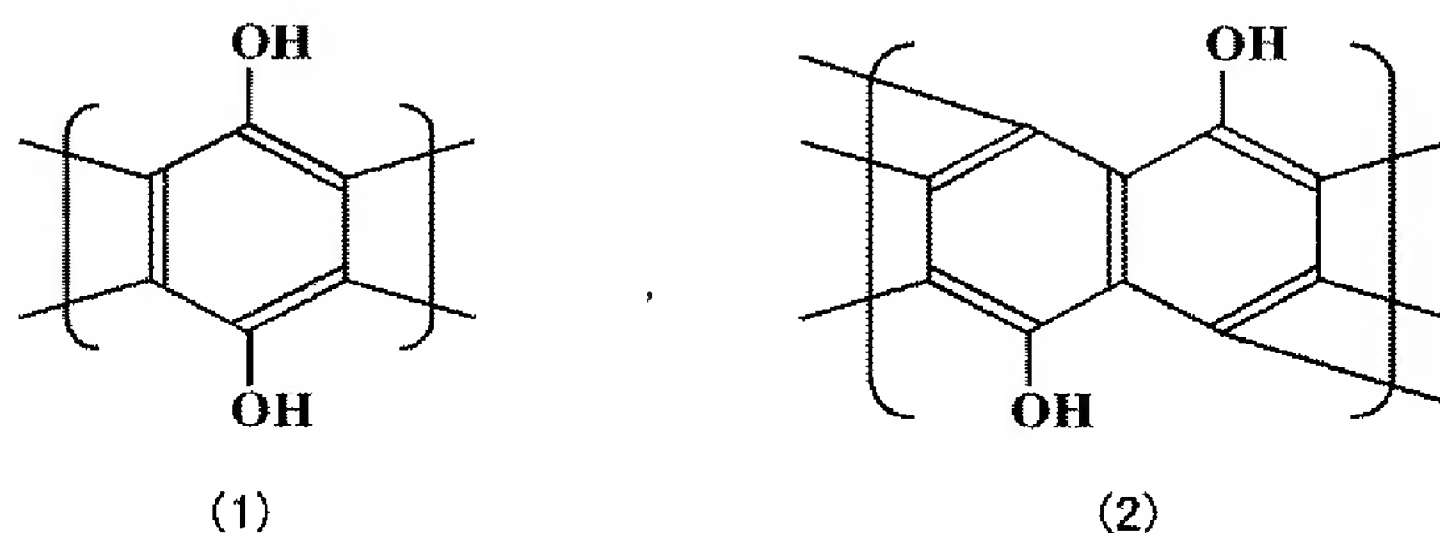
【請求項1】

酸解離性基を有するアルカリ不溶またはアルカリ難溶性樹脂（A）と、

電子線または140nm以下の波長を有する放射線の照射により酸を発生する化合物（B）と、

下記式（1）あるいは下記式（2）で表される化学構造単位を分子内に有する分子量が1000以下の化合物（C-1）、および酸の作用により前記化合物を生成する化合物（C-2）から選ばれた少なくとも一つの化合物（C）とを含むポジ型レジスト組成物。

【化1】



【請求項2】

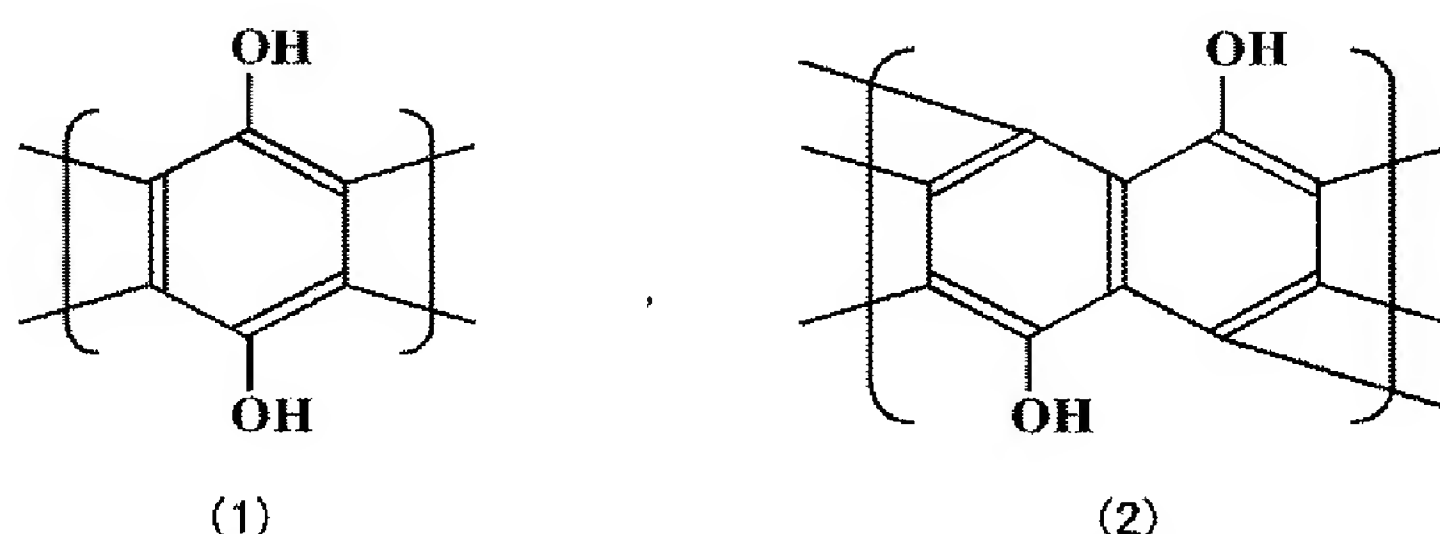
アルカリ可溶性樹脂（D）と、

電子線または140nm以下の波長を有する放射線の照射により酸を発生する化合物（B）と、

酸架橋剤（E）と、

下記式（1）あるいは下記式（2）で表される化学構造単位を分子内に有する分子量が1000以下の化合物（C-1）、および酸の作用により前記化合物を生成する化合物（C-2）から選ばれた少なくとも一つの化合物（C）とを含むネガ型レジスト組成物。

【化2】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細加工に好適なレジスト組成物に関する。さらに詳しくは、特に電子線、X線による微細パターン形成に好適なポジ型、ネガ型レジスト組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、フォトリソグラフィにおけるデザインルール微細化が急速に進行しており、微細加工を安定して行なうことができるフォトリソグラフィプロセスの開発が強く推し進められている。しかしながら、従来のKrF、ArFエキシマレーザーを用いる方法では100nm以下の微細パターンを高精度に形成することが困難であるため、電子線、X線を使用する方法が提案されている。

このような超微細加工に使用されるポジ型電子線、X線用レジスト材料として、以下の

各種が提案されているが、それぞれ課題もある。

(1) PMMA (ポリメチルメタクリレート) 等のメタクリル系主鎖切断型レジストは、解像度には優れるが、エッチング耐性、感度に問題があり実用化は困難である。例えば、解像度と感度のバランスに優れるポリメチル α -クロロメチルスチレン (特許文献 1 参照)、樹脂末端に電子線により切断され易い原子 (N、O、S) を導入した樹脂 (特許文献 2) 等の出願がされており、感度の改良は認められるが感度、エッチング耐性共実用レベルには至っていない。

(2) 酸解離性官能基で部分的に保護されたポリヒドロキシスチレン系樹脂 (KrFエキシマ用樹脂) およびノボラック (i 線用樹脂) と酸発生剤を有する化学増幅型ポジレジストは、感度、解像度、エッチング耐性のバランスに優れている。例えば、部分アセタール保護ポリヒドロキシスチレン樹脂と酸発生剤との組み合わせ (特開平 6-194842 公報)、フッ素含有芳香族スルホン酸発生オニウム塩と、フッ素系またはシリコン系界面活性剤との組み合わせ (特許文献 3)、カチオン部の置換基として少なくとも 1 つの電子吸引基 (F、シアノ基、ニトロ基) を有するオニウム塩 (特許文献 4)、ジスルホニル基を有する樹脂 (特許文献 5)、N-スルホニルオキシイミド基を有する樹脂 (特許文献 6) 等を含む各種化学増幅型ポジレジストが知られているが、微細なパターン形成時の膜面荒れ (以下ラフネスと記す)、感度、解像度で実用レベルには至っていない。

【0003】

また、このような超微細加工に使用されるネガ型電子線、X線用レジスト材料として、以下の各種が提案されているが、それぞれ課題もある。

(3) PGMA (ポリグリシジルメタクリレート) 等の主鎖架橋型レジストは、感度、エッチング耐性に問題があり実用化は困難である。その後、感度、エッチング耐性を改良したクロロメチル化ポリスチレン等タイプが提案されているが、解像度と感度等で実用レベルには至っていない。

(4) ポリヒドロキシスチレン系樹脂 (KrFエキシマ用樹脂) およびノボラック (i 線用樹脂) と酸発生剤をベースとした化学増幅型ネガレジストは、アルカリ可溶性樹脂にベンゾジキソール構造 (特許文献 7、特許文献 8) やアルキル、アリール、アルケニル、アラキルエーテル等の非酸解離性基でポリヒドロキシスチレンを部分的に保護したもの (特許文献 9、特許文献 10)、酸やラジカルで重合可能な不飽和結合を有する樹脂や低分子含有 (特許文献 11、特許文献 12、特許文献 13) 等が知られているが、微細なパターン形成時のラフネス、感度、解像度で実用レベルには至っていない。

【0004】

【特許文献1】特開 2000-147777 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献2】特開平 11-29612 公報 (特許請求の範囲)

【特許文献3】特開 2000-187330 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献4】特開 2001-075283 公報 (特許請求の範囲)

【特許文献5】特開 2002-072483 公報 (特許請求の範囲)

【特許文献6】特開 2002-107920 公報 (特許請求の範囲)

【特許文献7】特開 2001-142200 公報 (特許請求の範囲)

【特許文献8】特開 2001-174994 公報 (特許請求の範囲)

【特許文献9】特開 2001-242625 公報 (特許請求の範囲)

【特許文献10】特開 2002-090986 公報 (特許請求の範囲)

【特許文献11】特開 2002-006491 公報 (特許請求の範囲)

【特許文献12】特開 2002-040656 公報 (特許請求の範囲)

【特許文献13】特開 2002-049149 公報 (特許請求の範囲)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、ラフネス、エッチング耐性、感度、解像度に優れ、微細パターンを高精度にかつ安定して形成することができるポジ型、ネガ型レジスト組成物、特に電子線、

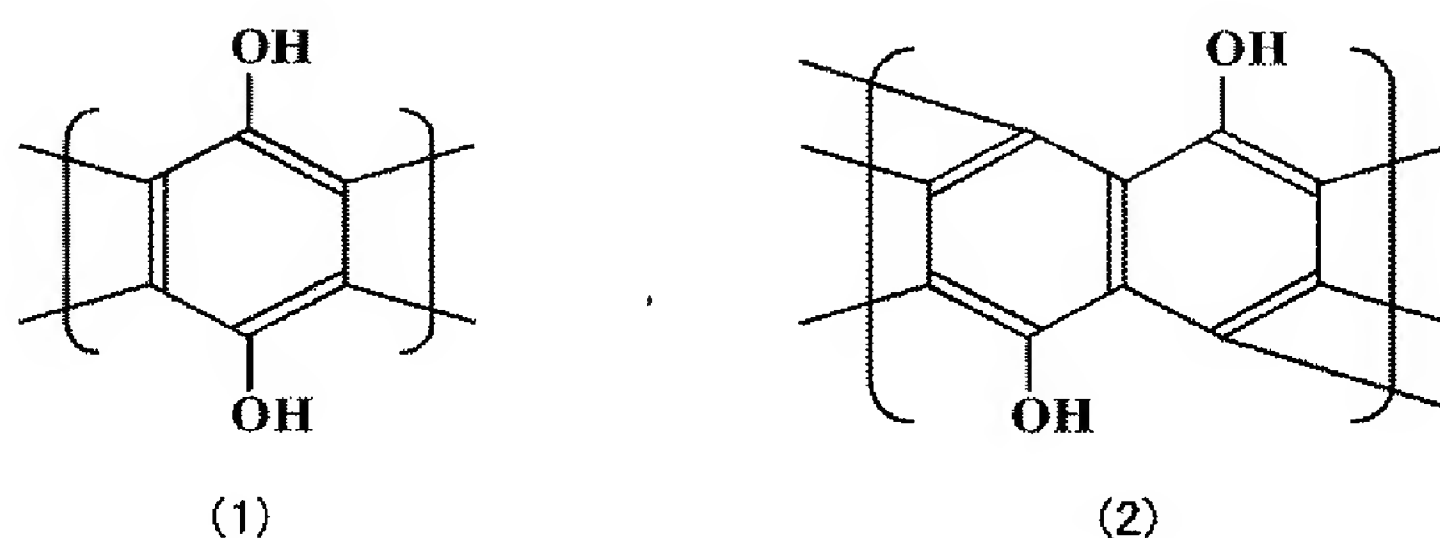
X線に有効に感応する電子線、X線用として好適な化学増幅型ポジ、ネガレジスト組成物の提供にある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係るポジ型レジスト組成物は、酸解離性基を有するアルカリ不溶またはアルカリ難溶性樹脂（A）と、電子線または140nm以下の波長を有する放射線の照射により酸を発生する化合物（B）と、下記式（1）あるいは下記式（2）で表される化学構造単位を分子内に有する分子量が1000以下の化合物（C-1）、および酸的作用により上記化合物を生成する化合物（C-2）から選ばれた少なくとも一つの化合物（C）とを含むことを特徴とする。

【化3】



本発明に係るネガ型レジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂（D）と、上記化合物（B）と、酸架橋剤（E）と、上記化合物（C）とを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

電子線または140nm以下の波長を有する放射線の照射による化学増幅型ポジ、ネガレジスト組成物の感度を向上させる方法について研究したところ、上記化合物（C）をレジスト組成物に配合することにより、電子線または140nm以下の波長を有する放射線の照射による感度の向上がみられた。本発明はこのような知見に基づくものである。その結果、本発明のポジ型、ネガ型レジスト組成物によれば、感度、解像度、ラフネス、特にEBリソグラフィーの問題点であるスループットに対し影響の大きな高感度を達成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

酸解離性基を有するアルカリ不溶またはアルカリ難溶性樹脂（A）

酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂（以下、酸解離性基含有樹脂と略称する）（A）は、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、カルボキシ基等の1種以上の酸素含有官能基を有する樹脂中の該酸素含有官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂である。

【0009】

ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有するポジ型感光放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0010】

酸解離性基含有樹脂における酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等が挙げられる。

【0011】

上記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-ブロモフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、4-メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、アダマンチルメチル基、4-ブロモベンジル基、4-ニトロベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-メチルチオベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*-プロポキシカルボニルメチル基、*i*-プロポキシカルボニルメチル基、*n*-ブトキシカルボニルメチル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

また、上記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-*n*-プロポキシカルボニルエチル基、1-*i*-プロポキシカルボニルエチル基、1-*n*-ブトキシカルボニルエチル基、1-*t*-ブトキシカルボニルエチル基、1-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基等が挙げられる。

また、上記1-置換-*n*-プロピル基としては、例えば、1-メトキシ-*n*-プロピル基、1-エトキシ-*n*-プロピル基等が挙げられる。

また、上記1-分岐アルキル基としては、例えば、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等が挙げられる。

また、上記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、*i*-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-*i*-プロピルシリル基、トリー-*i*-プロピルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-*t*-ブチルシリル基、トリー-*t*-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

また、上記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、*i*-プロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-*i*-プロピルゲルミル基、トリー-*i*-プロピルゲルミル基、*t*-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-*t*-ブチルゲルミル基、トリー-*t*-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等が挙げられる。

また、上記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

【0012】

また、上記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ヒパロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ヒペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、*p*-トルエンシルホニル基、メシル基等が挙げられる。

さらに、上記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、4-メトキシシクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブromoテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基や、メチルアダマンチル基、エチルアダマンチル基、メチルトリシクロデカニル基、エチルトリシクロデカニル基、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0013】

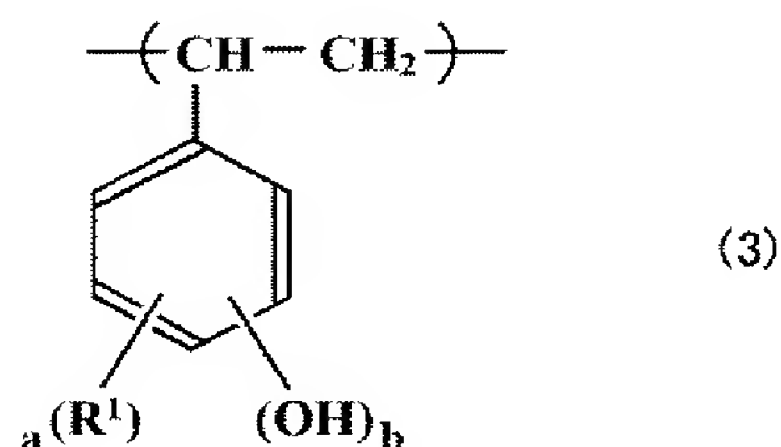
これらの酸解離性基のうち、tert-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、tert-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、トリメチルシリル基、tert-ブトキシカルボニル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、メチルトリシクロデカニル基、エチルトリシクロデカニル基、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等が好ましい。

さらに好ましくは、1-エトキシエチル基、tert-ブチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等が挙げられる。

【0014】

ポジ型レジスト組成物に特に好適に用いられる酸解離性基含有樹脂としては、上記酸解離性基を有する繰返し単位および下記式(3)で表される繰返し単位を1種以上有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が好ましい。

【化4】



上記式(3)において、R¹は水素原子または1価の有機基を示し、aおよびbはそれぞれ1~3の整数で、(a+b) ≤ 5である。

式(3)で表される繰返し単位としては、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-α-メチルスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレン、2-メチル-4-ヒドロキシスチレン、2-メチル-3-ヒドロキシスチレン、4-メチル-3-ヒドロキシスチレン、5-メチル-3-ヒドロキシスチレン、3, 4-ジヒドロキシスチレン、2, 4, 6-トリヒドロキシスチレン等の重合性不飽和結合が開裂した単位が挙げられる。

これらの繰返し単位のうち、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-α-メチルスチレン等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

【0015】

また、上記酸解離性基を有する繰返し単位としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を含有する繰返し単位、好ましくは上記式(3)で表される繰返し単位あるいは(メタ)アクリル酸の重合性不飽和結合が開裂した繰返し

単位中のフェノール性水酸基あるいはカルボキシル基の水素原子を上記酸解離性基で置換した単位、さらに好ましくは4-tert-ブトキシスチレン、4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン、4-テトラヒドロフラニルオキシスチレン、4-テトラヒドロピラニルオキシスチレン、2-エトキシエトキシスチレン、tert-ブチル(メタ)アクリレート、メチルアダマンチル(メタ)アクリレート、エチルアダマンチル(メタ)アクリレート、メチルシクロペンチル(メタ)アクリレート、エチルシクロペンチル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、エチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート等の重合性不飽和結合が開裂した単位が挙げられる。

【0016】

また、該酸解離性樹脂は、上記以外の他の繰返し単位を1種以上含有することができる。

他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、4-(2-tert-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン等のビニル芳香族化合物；

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸フェネチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；

(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸類；

(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル等の不飽和カルボン酸のカルボキシアシルエステル類；

(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド等の不飽和アミド化合物；

マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド化合物；

N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物等の重合性不飽和結合が開裂した単位が挙げられる。

【0017】

これらの他の繰返し単位のうち、スチレン、 α -メチルスチレン、4-(2-tert-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン単位が好ましい。

また、ポジ型レジスト組成物には、他の酸解離性基含有樹脂として、クレゾールノボラック樹脂のフェノール性水酸基の水素原子を上記酸解離性基で置換した樹脂も好適に使用することができる。この樹脂における好ましい酸解離性基としては、例えば、エトキシエチル基、tert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、メチルアダマンチル基、エチルアダマンチル基等が挙げられる。

【0018】

酸解離性基含有樹脂中における酸解離性基の導入率(酸解離性基含有樹脂中の酸素含有官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合)は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10~70%、さらに好ましくは10~50%である。

酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレ

ン換算重量分子量（以下、「 M_w 」と略称する）は、好ましくは1,000～50,000、さらに好ましくは3,000～30,000、さらに好ましくは5,000～20,000である。

また、酸解離性基含有樹脂の M_w とゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算数分子量（以下、「 M_n 」と略称する）との比（ M_w/M_n ）は、通常、1～5、好ましくは1～3、さらに好ましくは1.0～2.0である。

上記酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0019】

電子線または140nm以下の波長を有する放射線の照射により酸を発生する化合物（B）：

電子線または140nm以下の波長を有する放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、酸発生剤と略称する）としては、例えば、（イ）オニウム塩化合物、（ロ）スルホンイミド化合物、（ハ）ジアゾメタン化合物、（ニ）ハロゲン含有化合物、（ホ）オキシムスルホネート化合物等が挙げられる。

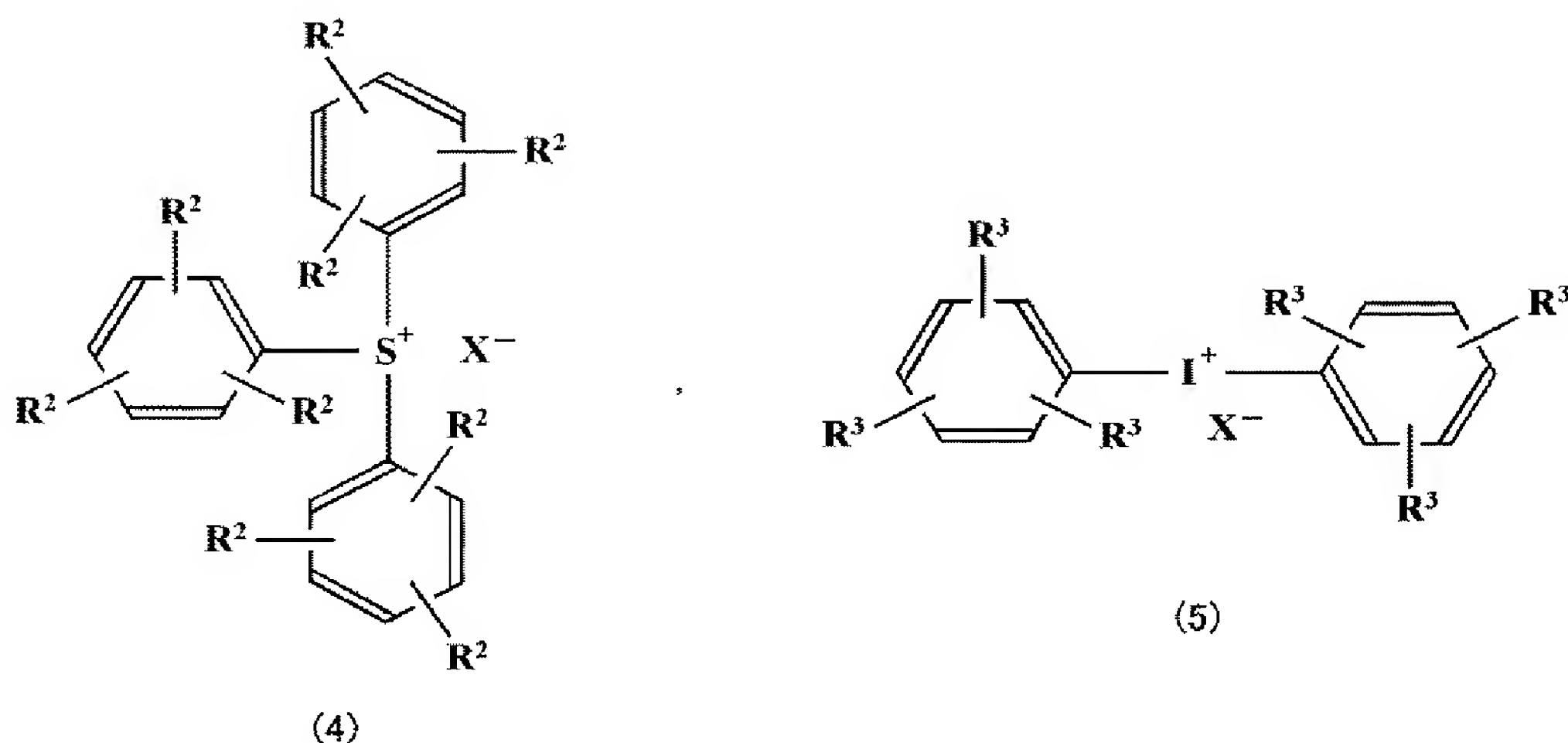
これらの酸発生剤（B）の例を以下に示す。

【0020】

（イ）オニウム塩化合物；

オニウム塩化合物としては、例えば下記式（4）のスルホニウム塩、下記式（5）のヨードニウム塩、およびホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。

【化5】



R^2 および R^3 は、相互に独立に水素原子あるいは、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基を表すか、あるいは R^2 および R^3 のうちの何れか2つ以上が相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成している。 X^- は陰イオンを表す。

【0021】

オニウム塩化合物の具体例を以下に挙げる。

a. スルホニウム塩；

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ- n -オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p -トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム n -ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2-トルフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-4-トルフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2

、4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-1-ナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、

【0022】

ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム-4-トルフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、

【0023】

ジフェニル-4-フルオロフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-4-フルオロフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニル-4-フルオロフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニル-4-フルオロフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニル-4-フルオロフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、ジフェニル-4-フルオロフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-4-フルオロフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、

【0024】

ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、

【0025】

ジフェニル-4-メブトキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-4-メブトキシフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニル-4-メブトキシフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニル-4-メブトキシフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニル-4-メブトキシフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、ジフェニル-4-メブトキシフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ジフェニル-4-メブトキシフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、トリス(4-フルオロフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

【0026】

b. ヨードニウム塩

ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)p-トルエンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-2, 4ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、

【0027】

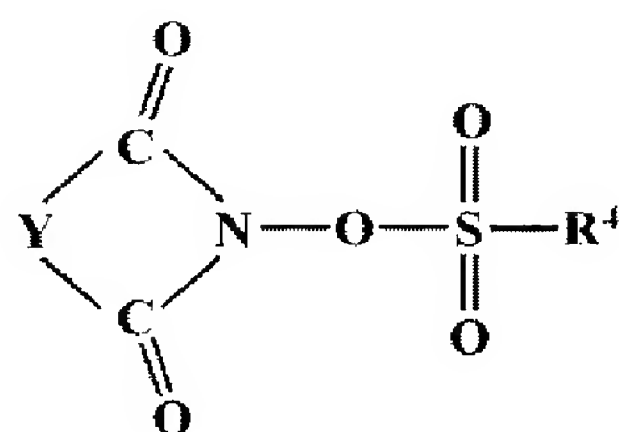
ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-2, 4ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカン-8-イル)エタンスルホネート等が挙げられる。

【0028】

(ロ) スルホンイミド化合物；

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式(6)で表される化合物が挙げられる。

【化6】



(6)

上記式(6)において、Yはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を表し、R⁴はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を表す。

スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホ

ニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0029】

N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0030】

N-(10-カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0031】

N-(n-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0032】

N-(p-トルエンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0033】

N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0034】

N-(ベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキ

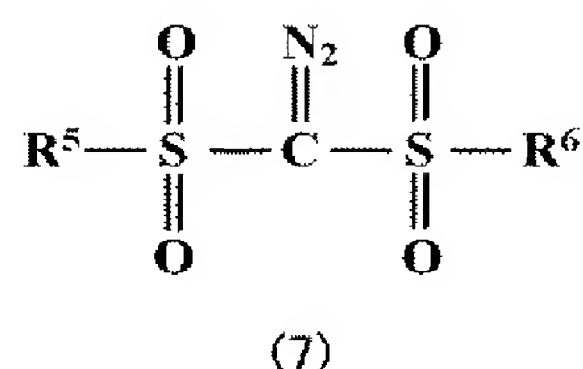
シイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エチルシルホニロキシ)-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド等が挙げられる。

【0035】

(ハ) ジアゾメタン化合物；

ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式(7)で表される化合物が挙げられる。

【化7】



上記式(7)において、R⁵およびR⁶は相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を表す。

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル・p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル・1,1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,3-ジメチル-1,5-ジオキサスピロ[5.5]ドデカン-8-スルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

【0036】

(ニ) ハロゲン含有化合物；

ハロゲン化合物としては、例えばハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物などが好ましく用いられる。

ハロゲン含有化合物の具体例としては、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、 α, α, α -トリブロモメチルフェニルスルホン、トリブロモネオペンチルアルコール、2,2-ビス(ブロモメチル)-1,3-プロパンジオール、ペンタエリトリールテトラブロマイド、2-(ブロモメチル)-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、ヘキサブロモヘキサン、ヘキサブロモヘプタン、ヘキサブロモシクロドデカン、テトラブロモ- α -クレゾール、テトラブロモビスフェノールAビスヒドロキシエチルエーテル、2,4-ジブロモ-2,4-ジメチル-3-ペンタノンなどの臭素化合物、ペンタエリトリールテトラクロライド、フェニル-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどの(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタンなどの塩素化合物、ヘキサヨードヘキサン、p-ジヨードベンゼンなどのヨウ素化合物などが挙げられる。

【0037】

(ホ) オキシムスルホネート化合物；

オキシムスルホネート化合物の具体例としては、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ

)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-ブロモフェニルアセトニトリル等が挙げられる。

【0038】

本発明における上記酸発生剤(B)のなかで、オニウム塩化合物、スルホン酸イミド化合物が好ましい。また、本発明における酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0039】

本発明において、ポジ型および後述するネガ型レジスト組成物における酸発生剤(B)の配合量は酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となるアルカリ不溶あるいはアルカリ難溶性樹脂100重量部またはアルカリ可溶性樹脂100重量部に対し1~50重量部、好ましくは2~40重量部、特に好ましくは3~30重量部である。酸発生剤の使用量が1重量部未満では、解像度とラインエッジラフネスが低下し、一方50重量部をこえると、レジストの塗布性、パターン形状、耐熱性等が低下するおそれがある。

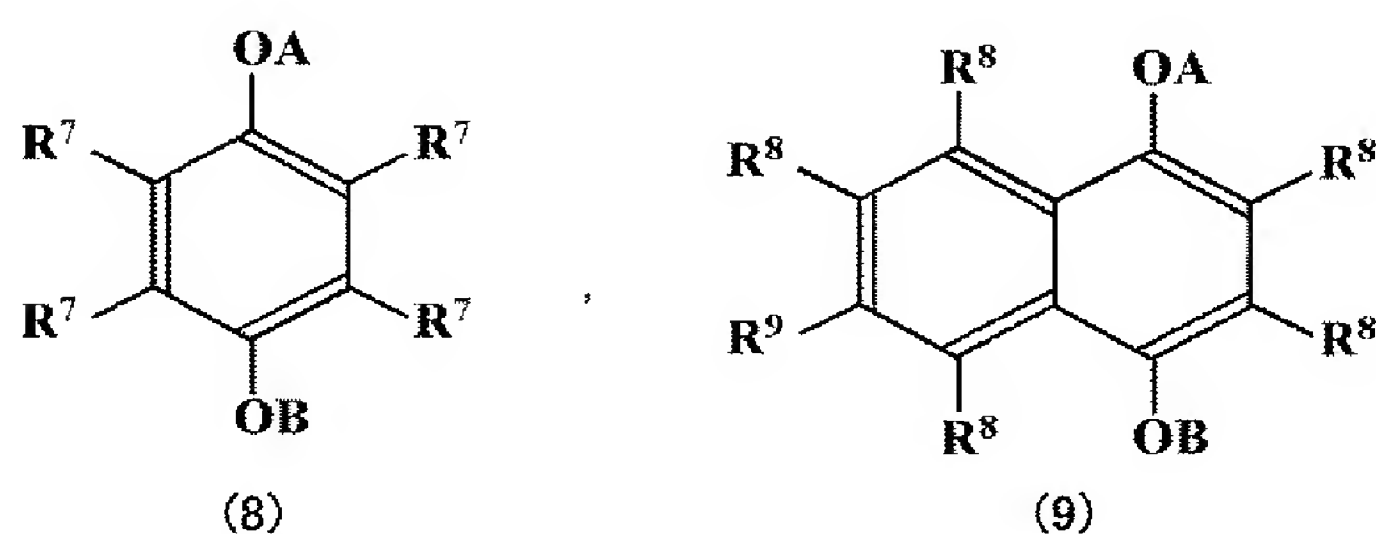
【0040】

化合物(C)：

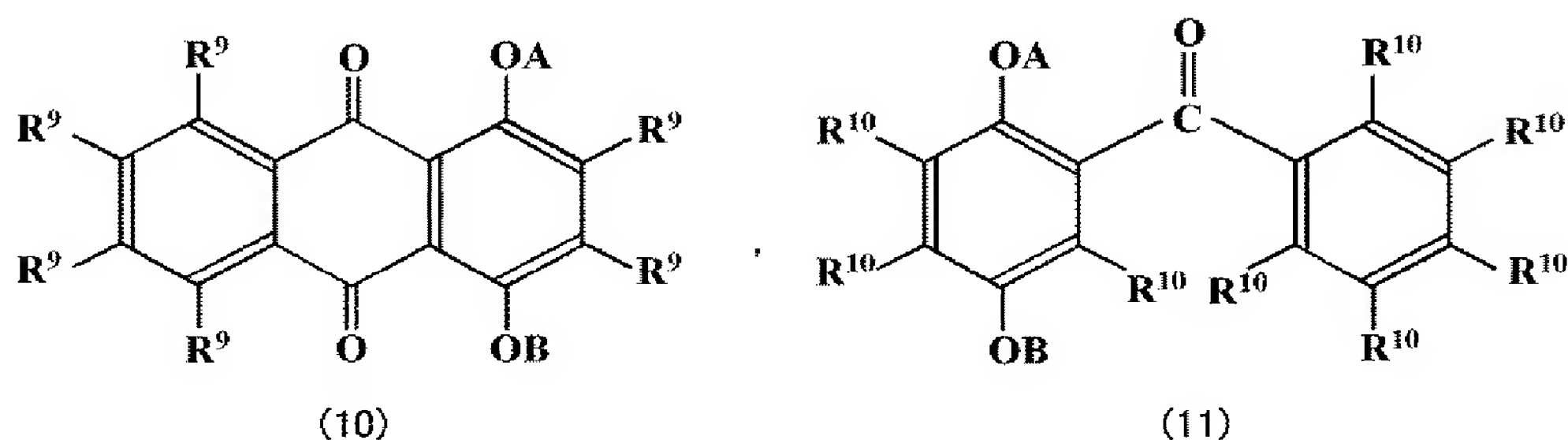
酸解離性基含有樹脂(A)および酸発生剤(B)に配合される化合物(C)は、上記式(1)あるいは上記式(2)で表される化学構造単位を分子内に有する分子量が1000以下の化合物(C-1)、酸的作用により化合物(C-1)を生成する化合物(C-2)、または化合物(C-1)と化合物(C-2)との混合物である。

化合物(C)の例としては、式(8)~式(13)等が挙げられる。

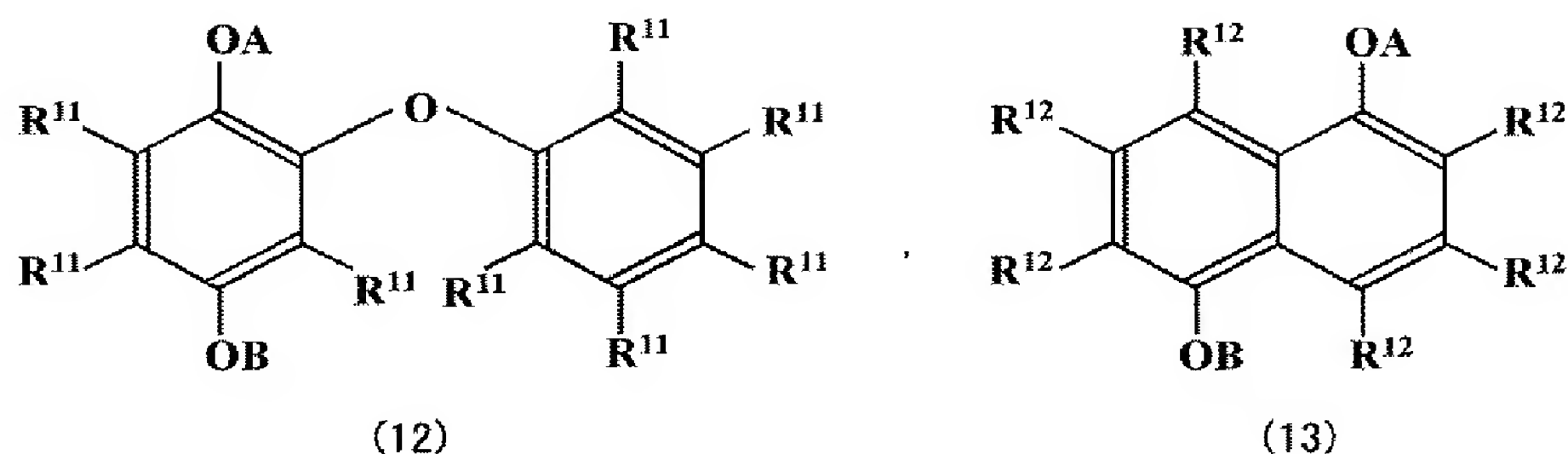
【化8】



【化9】



【化10】



上記式(8)～式(13)において、AおよびBは相互に独立に酸解離性基または水素原子を表す。R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²は相互に独立に、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基を有するカルボン酸エステル基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシル基を表す。

【0041】

化合物(C)中の酸解離性基AおよびBとしては、酸解離性基含有樹脂(A)における酸解離性基と同一の酸解離性基が挙げられる。これらの酸解離性基のうち、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、t-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、2-エチル-2-アダマンチル基、エチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基等が好ましい。

【0042】

化合物(C)は分子量が1000以下である。分子量が1000をこえるとレジスト組成物に対する溶解性低下により異物発生のおそれ、現像液に対する溶解性低下による欠陥発生のおそれ、酸解離性基含有樹脂およびアルカリ可溶性樹脂に対する相溶性低下によるラフネス、解像度低下のおそれがある。

化合物(C)の具体例としては、1,4-ジヒドロキシベンゼン、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン、2,3,5-トリメチル-1,4-ジヒドロキシベンゼン、6-フェニル-1,2,4-トリヒドロキシベンゼン、1-t-ブトキシカルボニル-2,5-ジヒドロキシベンゼン、1,2,4,5-テトラヒドロキシベンゼン、1,2,4-トリス-(1-エトキシ-エトキシ)-ベンゼン、4-t-ブトキシフェノール、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、1-メトキシカルボニル-2,5-ジヒドロキシベンゼン、2,5-ジフェニル-1,4-ジヒドロキシベンゼン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシ-2-ナフトエ酸、1,4-ビス-(1-エトキシ-エトキシ)-ナフタレン、1,4-ジヒドロキシアントラセン、1,4-ビス-(1-エトキシ-エトキシ)-アントラセン、(2,5-ジヒドロキシフェニル)-(2-ヒドロキシフェニル)-メタノン、[2,5-ビス-(1-エトキシ-エトキシ)フェニル]-[2-(1-エトキシ-エトキシ)フェニル]メタノン、2-フェノキシ-1,4-ジヒドロキシベンゼン、2-フェノキシ-1,4-t-ブトキシベンゼン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ビス-(1-エトキシ-エトキシ)-ナフタレン等が挙げられる。

【0043】

本発明において、ポジ型レジスト組成物、および後述するネガ型レジスト組成物における化合物(C)の配合量は、酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となるアルカリ不溶あるいはアルカリ難溶性樹脂100重量部またはアルカリ可溶性樹脂100重量部に対し1～40重量部、好ましくは2～30重量部、特に好ましくは3～20重量部である。化合物(C)の使用量が1重量部未満では、十分な高感度化効果が得られず、一方40重量部をこえると、レジストの塗布性、パターン形状、耐熱性等が低下するおそれがある。

【0044】

次にネガ型レジスト組成物に用いる成分について説明する。

アルカリ可溶性樹脂(D)：

本発明のネガ型レジスト組成物に使用できるアルカリ可溶性樹脂は、繰返し単位として

、フェノール性水酸基を有する重合性不飽和化合物（以下、「フェノール性不飽和化合物」と略称する）の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位を有する樹脂が好ましい。

【0045】

上記フェノール性不飽和化合物は、フェノール性水酸基および不飽和結合含有基を有する限り、その構造については特に限定はない。上記フェノール性不飽和化合物として具体的には、例えば、*o*-ビニルフェノール、*m*-ビニルフェノール、*p*-ビニルフェノール、*o*-イソプロペニルフェノール、*m*-イソプロペニルフェノール、*p*-イソプロペニルフェノール等が挙げられる。なお、上記フェノール性不飽和化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0046】

アルカリ可溶性樹脂は、上記繰返し単位に加えて、非置換または置換の他のスチレン系化合物（以下、「他のスチレン系化合物」と略称する）の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位を含有することが好ましい。上記他のスチレン系化合物は、スチレンを基本骨格とし、上記フェノール性不飽和化合物に該当しない化合物である限り、その構造については特に限定はない。例えば、上記他のスチレン系化合物は、非置換でもよく、置換基によって置換されていてもよい。上記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、及び*tert*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、および*tert*-ブトキシ基等の炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。なお、上記他のスチレン系化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0047】

上記他のスチレン系化合物として具体的には、例えば、スチレンの他、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン等のアルキル基で置換されたスチレン誘導体類；*p*-メトキシスチレン、*p*-エトキシスチレン、*p*-*n*-プロポキシスチレン、*p*-*i*-プロポキシスチレン、*p*-*n*-ブトキシスチレン、*p*-*tert*-ブトキシスチレン等のアルコキシ基で置換されたスチレン誘導体類；*p*-フルオロスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-ブロモスチレン等のハロゲン原子で置換されたスチレン誘導体類の1種または2種以上が挙げられる。

【0048】

また、上記アルカリ可溶性樹脂は、上記フェノール性不飽和化合物および上記他のスチレン系化合物以外の重合性不飽和化合物（以下、単に「他の不飽和化合物」と略称する）の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位を含んでいてもよい。この場合、上記他の不飽和化合物の構造および種類については、重合性不飽和結合が開裂し、上記フェノール性不飽和化合物および上記他のスチレン系化合物と重合できる限り特に限定はない。また、上記他の不飽和化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記他の不飽和化合物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルエキシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の他の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、シアニ化ビニリデン等の不飽和ニトリル化合物；（メタ）アクリルアミド、*N*、*N*-ジメチル（メタ）アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシエチル)（メタ）アクリルアミド等の不

飽和アミド化合物；（メタ）アクリル酸、けい皮酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸（無水物）類；マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物等の1種または2種以上が挙げられる。

【0049】

上記アルカリ可溶性樹脂として具体的には、例えば、p-ビニルフェノール/スチレン共重合体、p-ビニルフェノール/ α -メチルスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-メトキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-エトキシスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-n-プロポキシスチレン共重合体、およびp-ビニルフェノール/p-n-ブトキシスチレン共重合体等のビニルフェノール/他のスチレン系化合物共重合体類；p-イソプロペニルフェノール/スチレン共重合体、およびp-イソプロペニルフェノール/ α -メチルスチレン共重合体等のイソプロペニルフェノール/他のスチレン系化合物共重合体類；p-ビニルフェノール/スチレン/メチル（メタ）アクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/スチレン/2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/スチレン/2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート共重合体、p-ビニルフェノール/スチレン/3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート共重合体等のビニルフェノール/スチレン/（メタ）アクリル酸エステル共重合体類；p-ビニルフェノール/スチレン/（メタ）アクリロニトリル共重合体、p-イソプロペニルフェノール/スチレン/（メタ）アクリロニトリル共重合体等のフェノール性不飽和化合物/スチレン/不飽和ニトリル化合物共重合体類等が挙げられる。この中で、特に、p-ビニルフェノール/スチレン共重合体、p-ビニルフェノール/ α -メチルスチレン共重合体、p-ビニルフェノール/p-メトキシスチレン共重合体、およびp-ビニルフェノール/p-エトキシスチレン共重合体等が好ましい。

【0050】

上記アルカリ可溶性樹脂中、上記フェノール性不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率については特に限定はないが、通常50～95モル%、好ましくは60～90モル%、特に好ましくは70～85モル%であり、上記他のスチレン系化合物の含有率は、通常5～50モル%、好ましくは10～40モル%、特に好ましくは15～30モル%である。上記フェノール性不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率を50モル%以上とすることにより、アルカリ現像液に対する溶解速度を高め、レジストとしての現像性、解像度等を向上させることができるので好ましい。一方、上記フェノール性不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率を95モル%以下とすることにより、アルカリ現像液による膨潤が生じるのを抑制して、パターン形状が損なわれたり、パターン欠陥が発生したりすることを防ぐことができるので好ましい。

また、アルカリ可溶性樹脂中、他の不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率は、上記他の不飽和化合物に由来する繰返し単位の種類により種々の範囲とすることができるが、上記アルカリ可溶性樹脂中の繰返し単位全量を100モル%とすると、通常50モル%未満、好ましくは40モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。

【0051】

上記アルカリ可溶性樹脂の製造方法については特に限定はなく、種々の方法により重合を行なって製造することができる。例えば、フェノール性不飽和化合物と他のスチレン系化合物とを、必要に応じて他の不飽和化合物の存在下で付加重合させることにより得ることができる。また、フェノール性不飽和化合物のフェノール性水酸基を保護基により保護したモノマー、例えば、p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-アセトキシスチレンと他のスチレン系化合物とを、必要に応じて他の不飽和化合物の存在下で付加重合させた後、酸触媒または塩基性触媒の存在下で、加水分解反応等により上記保護基を脱離させることにより得ることができる。かかる保護基を用いて重合を行なうことにより、上記樹脂（D）中に、アルカリ可溶性の原因となるフェノール性水酸基を確実に存在させることができるので好ましい。

上記付加重合は、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、熱重合等の適

宜の方法により実施することができる。また、保護基を外すために用いられる上記酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸を挙げることができ、塩基性触媒としては、例えば、トリアルキルアミン等の有機塩基や、水酸化ナトリウム等の無機塩基が挙げられる。

【0052】

上記アルカリ可溶性樹脂の分子量については特に限定はなく、必要に応じて種々の分子量の範囲とすることができる。通常、 M_w は2,000～20,000、好ましくは3,000～15,000、更に好ましくは3,000～10,000である。上記アルカリ可溶性樹脂の M_w を2,000以上とすることにより、ネガ型感光放射線樹脂組成物の製膜性、レジストとしての感度等を向上させることができるので好ましい。また、 M_w を20,000以下とすることにより、レジストとしての現像性、解像度等を向上させることができるので好ましい。また、上記アルカリ可溶性樹脂の M_w と M_n との比(M_w/M_n)で定義される分散度は1.0～3.0、好ましくは1.0～2.0、更に好ましくは1.3～1.70とすることができる。上記分散度を3.0以下とすることにより、レジストとしての解像度、感度を向上させることができるので好ましい。

本発明のネガ型レジスト組成物中、上記アルカリ可溶性樹脂は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

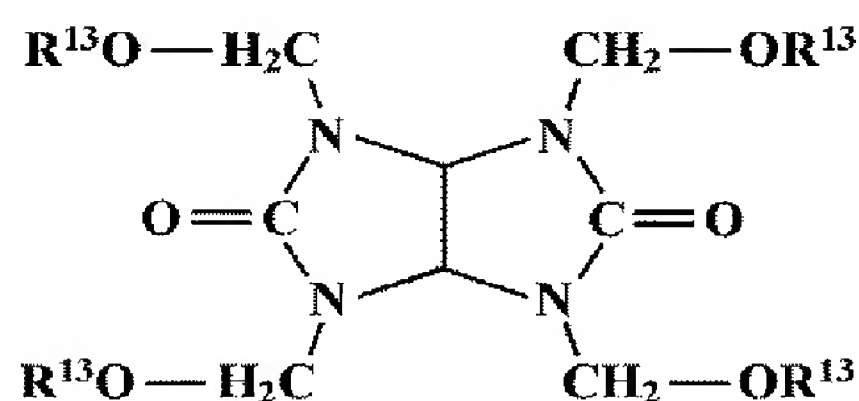
【0053】

酸架橋剤(E)：

本発明のネガ型レジスト組成物における酸架橋剤は、例えば照射、露光により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋し、アルカリ現像液に対する溶解性を抑止することができるものであればよく、その種類は特に限定されない。例えば下記式(14)で表されるN-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物、下記式(15)で表されるN-(アルコキシメチル)ウレア化合物、下記式(16)で表されるN-(アルコキシメチル)メラミン化合物、下記式(17)で表されるN-(アルコキシメチル)ウレア化合物、下記式(18)で表される α -ヒドロキシイソプロピル基を含むベンゼン系化合物、下記式(19)で表される α -ヒドロキシイソプロピル基を含むジフェニル系化合物、下記式(20)で表される α -ヒドロキシイソプロピル基を含むナフタレン系化合物等が挙げられる。

【0054】

【化11】



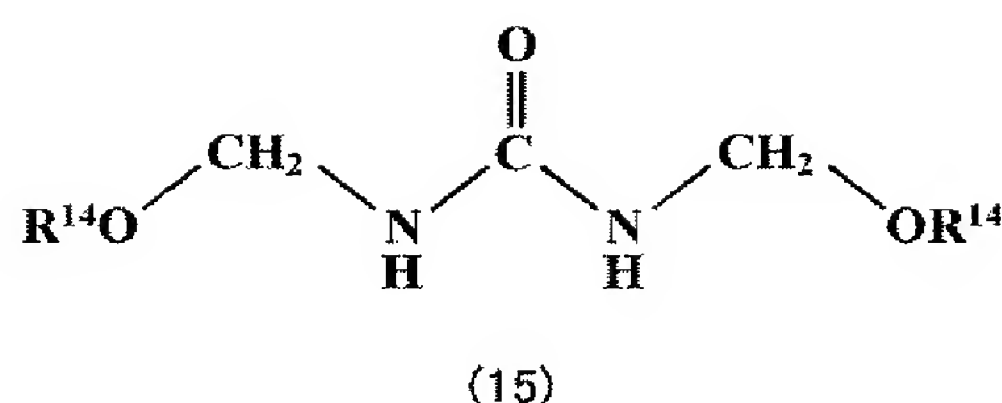
(14)

上記式(14)において、 R^{13} は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表す。

N-(アルコキシメチル)グリコールウリルの具体例としては、N,N,N,N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(エトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(n-プロポキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(i-プロポキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(n-ブトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N-テトラ(t-ブトキシメチル)グリコールウリル等が挙げられる。これらのうち特に、N,N,N,N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリルが好ましい。

【0055】

【化12】

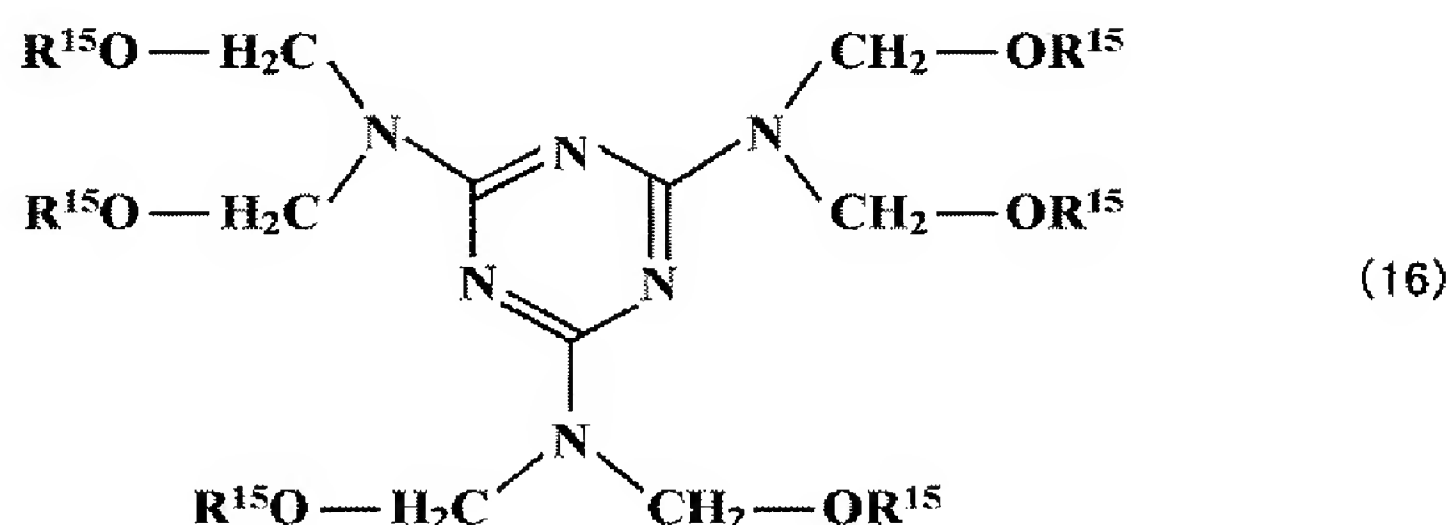


上記式(15)において、 R^{14} は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表す。

N-(アルコキシメチル)ウレア化合物の具体例としては、N,N-ジ(メトキシメチル)ウレア、N,N-ジ(エトキシメチル)ウレア、N,N-ジ(n-プロポキシメチル)ウレア、N,N-ジ(i-プロポキシメチル)ウレア、N,N-ジ(n-ブトキシメチル)ウレア、N,N-ジ(tert-ブトキシメチル)ウレア等が挙げられる。

【0056】

【化13】

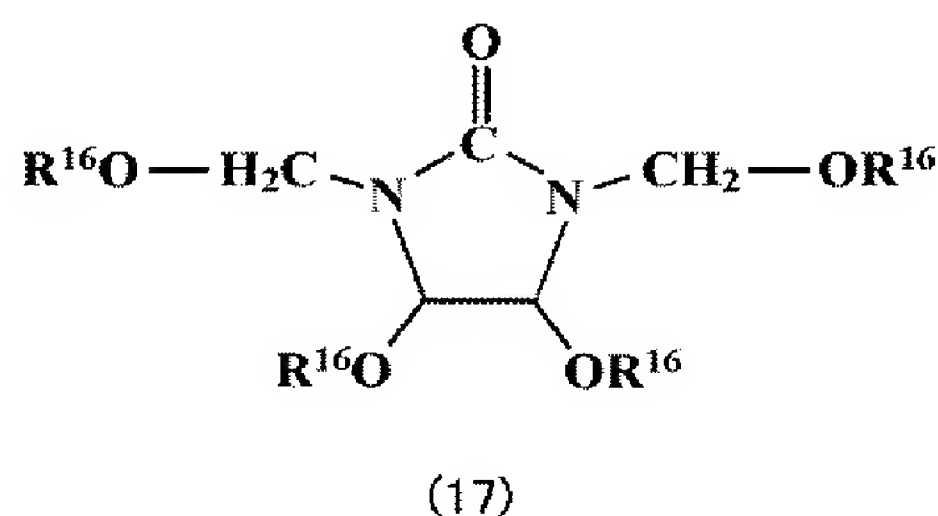


上記式(16)において、 R^{15} は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表す。

N-(アルコキシメチル)メラミン化合物の具体例としては、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(メトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(エトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(n-プロポキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(i-プロポキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(n-ブトキシメチル)メラミン、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(tert-ブトキシメチル)メラミン等が挙げられる。これらのうち特に、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(メトキシメチル)メラミンが好ましい。

【0057】

【化14】



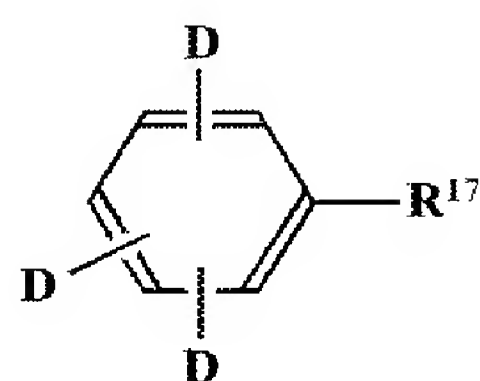
上記式(17)において、 R^{16} は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表す。

N-(アルコキシメチル)エチレンウレア化合物の具体例としては、N,N-ジ(メトキシメチル)-4,5-ジ(メトキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(エトキシメチル)-4,5-ジ(エトキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(n-プロポキシメチル)-4,5-ジ(n-プロポキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(i-プロポキシメチル)-4,5-ジ(i-プロポキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(n-ブトキシメチル)-4,5-ジ(n-ブトキシメチル)エチレンウレア、N,N-ジ(tert-ブトキシメチル)-4,5-ジ(tert-ブトキシメチル)エチレンウレア等が挙げられる。

チル) - 4, 5 - ジ (n - プロポキシメチル) エチレンウレア、N, N - ジ (i - プロポキシメチル) - 4, 5 - ジ (i - プロポキシメチル) エチレンウレア、N, N - ジ (n - ブトキシメチル) - 4, 5 - ジ (n - ブトキシメチル) エチレンウレア、N, N - ジ (t - ブトキシメチル) - 4, 5 - ジ (t - ブトキシメチル) エチレンウレア等が挙げられる。

【0058】

【化15】



(18)

上記式 (1 8) において、各Dは相互に独立に α -ヒドロキシイソプロピル基または水素原子を表し、かつ少なくとも1個のDが α -ヒドロキシイソプロピル基であり、 R^{17} は水素原子、ヒドロキシル基、炭素数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニル基または炭素数2～6の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を表す。

α -ヒドロキシイソプロピル基を含むベンゼン系化合物の具体例としては、 α -ヒドロキシイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン、1, 4-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン、1, 2, 4-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン等の α -ヒドロキシイソプロピルベンゼン類；

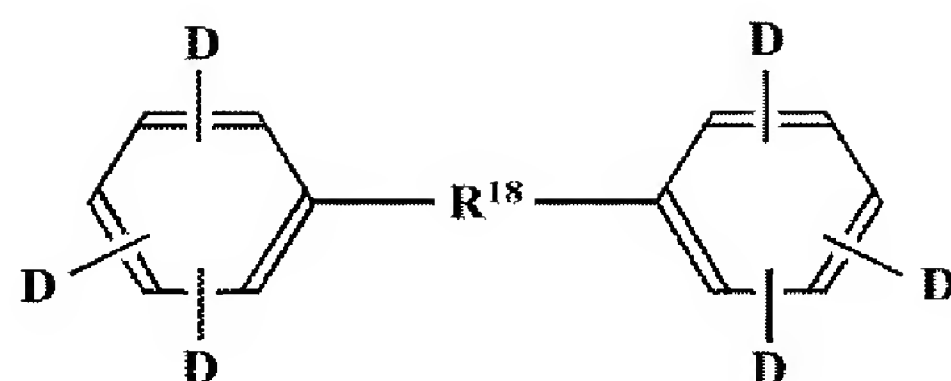
3- α -ヒドロキシイソプロピルフェノール、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェノール、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) フェノール、2, 4, 6-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) フェノール等の α -ヒドロキシイソプロピルフェノール類；

3- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・メチルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・メチルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・エチルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・n-プロピルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・イソプロピルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・n-ブチルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・t-ブチルケトン、4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・n-ペンチルケトン、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) フェニル・メチルケトン、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) フェニル・エチルケトン、2, 4, 6-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) フェニル・メチルケトン等の α -ヒドロキシイソプロピルフェニル・アルキルケトン類；

3- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸メチル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸メチル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸エチル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸n-プロピル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸イソプロピル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸n-ブチル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸t-ブチル、4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸n-ペンチル、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸メチル、3, 5-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸エチル、2, 4, 6-トリス (α -ヒドロキシイソプロピル) 安息香酸メチル等の4- α -ヒドロキシイソプロピル安息香酸アルキル類等が挙げられる。

【0059】

【化16】



(19)

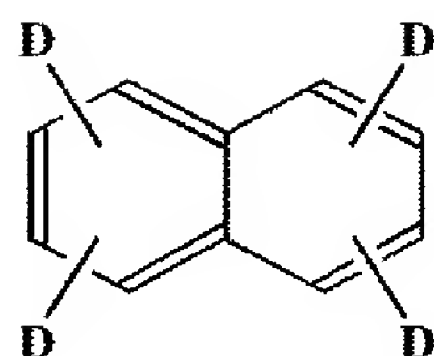
上記式(19)において、各Dは相互に独立に α -ヒドロキシイソプロピル基または水素原子を表し、かつ少なくとも1個のDが α -ヒドロキシイソプロピル基であり、 R^{18} は単結合、炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ または $-COO-$ を表す。

α -ヒドロキシイソプロピル基を含むジフェニル系化合物の具体例としては、3- α -ヒドロキシイソプロピルビフェニル、4- α -ヒドロキシイソプロピルビフェニル、3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 3'-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 4'-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、4, 4'-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 3', 5-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 4', 5-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 3', 4, 6-テトラキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 4, 4', 6-テトラキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 3', 4, 5', 6-ペンタキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル、2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ビフェニル等の α -ヒドロキシイソプロピルビフェニル類；

3- α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、4- α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、1-(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-2-フェニルエタン、1-(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-2-フェニルプロパン、2-(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-2-フェニルプロパン、1-(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-3-フェニルプロパン、1-(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-4-フェニルブタン、1-(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)-5-フェニルペンタン、3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルメタン、3, 3'-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、3, 4'-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、1, 2-ビス(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)エタン、1, 2-ビス(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)プロパン、1, 3-ビス(4- α -ヒドロキシイソプロピルフェニル)プロパン、2, 4, 6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、3, 3', 5-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、3, 4', 5-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、2, 3', 4, 6-テトラキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、2, 4, 4', 6-テトラキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、2, 3', 4, 5', 6-ペンタキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン、2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルメタン等の α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルアルカン類；

3- α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル、4- α -ヒドロキシイソプロピルジフェニルエーテル、3, 5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、3, 3'-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(α -ヒドロキシ

【化17】



(20)

上記式(20)において、各Dは相互に独立に α -ヒドロキシイソプロピル基または水素原子を表し、かつ少なくとも1個のDが α -ヒドロキシイソプロピル基である。

α -ヒドロキシイソプロピル基を含むナフタレン系化合物の具体例としては、1-(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2-(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,3-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,4-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,5-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,6-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,7-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2,6-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、2,7-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,3,5-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,3,6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,3,7-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,4,6-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,4,7-トリス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン、1,3,5,7-テトラキス(α -ヒドロキシイソプロピル)ナフタレン等が挙げられる。

【0061】

上記酸架橋剤中、N-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物とN-(アルコキシメチル)メラミン化合物が好ましく、さらに好ましくは、N,N,N,N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル、N,N,N,N,N,N-ヘキサ(メトキシメチル)メラミンが挙げられる。

【0062】

本発明のネガ型レジスト組成物における酸架橋剤の使用量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当り、通常、0.5～50重量部、好ましくは1～30重量部、さらに好ましくは2～20重量部である。使用量が0.5重量部未満では、アルカリ現像液に対する溶解性の抑制効果が低下し、レジストとして、残膜率が低下したり、パターンの膨潤や蛇行を来しやすくなる傾向があり、一方50重量部をこえると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0063】

本発明のネガ型レジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂(D)と、酸発生剤(B)と、酸架橋剤(E)と、化合物(C)とを含むが、酸発生剤(B)および化合物(C)は、上述したポジ型レジスト組成物に用いたものと同一のものを使用することができる。

【0064】

次に上述したポジ型レジスト組成物および／またはネガ型レジスト組成物に用いることができるその他の成分について説明する。

アルカリ溶解制御剤；

本発明のポジ型レジスト組成物においては、場合により、下記アルカリ溶解制御剤を配合することができる。

アルカリ溶解制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基の水素原子を酸解離性基や α -ブトキシカルボニルメチル基で置換した化合物等が挙げられる。

上記酸解離性基としては、例えば、上記酸解離性基含有樹脂における酸解離性基について例示した置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アル

キル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等と同様の基が挙げられる。

【0065】

本発明のポジ型レジスト組成物におけるアルカリ溶解抑制剤としては、特に、コール酸、デオキシコール酸、リトコール酸等のステロイド類（胆汁酸類）や、アダマンタンカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸等の脂環族環あるいは芳香族環を有するカルボン酸化合物中のカルボキシ基の水素原子を上記酸解離性基やtert-ブトキシカルボニルメチル基で置換した化合物等が好ましい。

ポジ型レジスト組成物における上記アルカリ溶解性制御剤の配合量は、酸解離性樹脂 100重量部に対し0.5～50重量部、好ましくは1～30重量部、さらに好ましくは2～20重量部である。また、上記アルカリ溶解性制御剤は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0066】

酸拡散制御剤；

本発明におけるポジ型レジスト組成物およびネガ型レジスト組成物には、露光により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

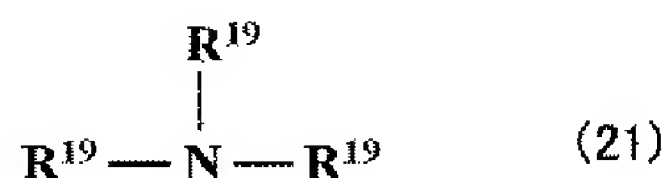
このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

【0067】

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式（21）で表される化合物（以下、「含窒素化合物（ α ）」と略称する）、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（ β ）」と略称する）、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体（以下、「含窒素化合物（ γ ）」と略称する）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。

【化18】



（式（21）において、各 R^{19} は相互に独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらの基は例えばヒドロキシ基等の官能基で置換されていてもよい。）

【0068】

含窒素化合物（ α ）としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等が挙げられる。

【0069】

含窒素化合物(β)としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等が挙げられる。

含窒素化合物(γ)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等が挙げられる。

【0070】

上記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

上記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等が挙げられる。

【0071】

上記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、フェナントロリン等が挙げられる。

【0072】

また、上記含窒素有機化合物として、酸解離性基を有する含窒素化合物を用いることもできる。酸解離性基を有する含窒素化合物としては、例えば、N-(α -ブトキシカルボニル)ピペリジン、N-(α -ブトキシカルボニル)イミダゾール、N-(α -ブトキシカルボニル)ベンズイミダゾール、N-(α -ブトキシカルボニル)2-フェニルベンズイミダゾール、N-(α -ブトキシカルボニル)ジオクチルアミン、N-(α -ブトキシカルボニル)ジエタノールアミン、N-(α -ブトキシカルボニル)ジシクロヘキシルアミン、N-(α -ブトキシカルボニル)ジフェニルアミン等が挙げられる。

【0073】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(α)、含窒素化合物(β)、含窒素複素環化合物、酸解離性基を有する含窒素化合物等が好ましい。上記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、ポジ型レジスト組成物における酸解離性基含有樹脂またはネガ型レジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂100重量部当り、通常、15重量部以下、好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部をこえると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0074】

界面活性剤；

本発明のポジ型レジスト組成物およびネガ型レジスト組成物の塗布性やストリエーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。

このような界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等を挙げることができ、また市販品としては、例えば、エフトップEF301、同EF303、同EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックスF171、同F173（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（以上、旭硝子（株）製）、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフロNo. 75、同No. 95（以上、共栄社化学（株）製）等が挙げられる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、ポジ型レジスト組成物における酸解離性基含有樹脂またはネガ型レジスト組成物におけるアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは2重量部以下である。

【0075】

溶剤；

本発明のポジ型レジスト組成物およびネガ型レジスト組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、通常、0.1～50重量%、好ましくは1～30重量%になるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターでろ過することにより、組成物溶液として調製される。

上記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノn-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジn-プロピルエーテル、プロピレングリコールジn-ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

【0076】

乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸i-プロピル等の乳酸エステル類；

ギ酸n-アミル、ギ酸i-アミル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸i-プロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3

ーメトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類； γ -ブチロラクン等のラクトン類等が挙げられる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0077】

本発明のポジ型レジスト組成物またはネガ型レジスト組成物からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布し、場合により予め70℃～160℃程度の温度で加熱処理（以下、「PB」という。）を行なって、レジスト被膜を形成したのち、放射線、好ましくは電子線を照射することにより描画する。この描画条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0078】

本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に、50℃～200℃、好ましくは70～160℃の温度で30秒以上加熱処理（以下、「PEB」という。）を行なうことが好ましい。この場合、PEBの温度が50℃未満では、基板の種類による感度のばらつきが広がるおそれがある。

その後、アルカリ現像液により、通常、10～50℃で10～200秒、好ましくは15～30℃で15～100秒の条件で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

上記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノ-、ジ-あるいはトリ-アルキルアミン類、モノ-、ジ-あるいはトリ-アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ましくは1～5重量%、特に好ましくは1～3重量%の濃度となるよう溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

また、上記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。

レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響や被膜中の帯電を防止するため、レジスト被膜上に保護膜や帯電防止膜を設けることができる。

【実施例】

【0079】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。ここで、%および部は特記しない限り重量基準である。

合成例1：酸解離性基含有樹脂（A-1）の合成

p-アセトキシスチレン100g、スチレン4.6g、p-tert-ブトキシスチレン38.8g、アゾビスイソブチロニトリル7.2g、t-ドデシルメルカプタン2.0gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル145gをセパラブルフラスコに投入し、室温で攪拌して均一溶液とした。窒素雰囲気下、反応温度を80℃まで昇温させ攪拌下10時間重合した。重合終了後、反応液を大量のメタノールで再沈させて精製し、得られた重合体130gをプロピレングリコールモノメチルエーテル800gに溶解させ、これを減圧濃縮した。

次いで、重合体溶液約300g、トリエチルアミン60g、イオン交換水10g、メタノール300gをセパラブルフラスコに仕込み、攪拌、還流下、加水分解反応を行なった。その後、加水分解溶液を減圧濃縮し、多量のイオン交換水で再沈させて精製し、50℃にて真空乾燥することによりp-ヒドロキシスチレン/スチレン/p-tert-ブトキシスチレン（モル比で70/5/25）共重合体（Mw；10,000、Mw/Mn；1.55）100gを得た。この化合物を酸解離性基含有樹脂（A-1）とする。

【0080】

合成例2：酸解離性基含有樹脂（A-2）の合成

p-アセトキシスチレン100g、アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル40.6g、アゾビスイソブチロニトリル6.5g、t-ドデシルメルカプタン1.7gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル141gをセパラブルフラスコに投入し、室温で攪拌して均一溶液とした。窒素雰囲気下、反応温度を80℃まで昇温させ攪拌下10時間重合した。重合終了後、反応液を大量のメタノールで再沈させて精製し、得られた重合体130gをプロピレングリコールモノメチルエーテル800gに溶解させ、これを減圧濃縮した。

次いで、重合体溶液約300g、トリエチルアミン60g、イオン交換水10g、メタノール300gをセパラブルフラスコに仕込み、攪拌、還流下、加水分解反応を行なった。その後、加水分解溶液を減圧濃縮し、多量のイオン交換水で再沈させて精製し、50℃にて真空乾燥することによりp-ヒドロキシスチレン/アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル（モル比で77/23）共重合体（Mw；9,500、Mw/Mn；1.52）102gを得た。この化合物を酸解離性基含有樹脂（A-2）とする。

【0081】

合成例3：酸解離性基含有樹脂（A-3）の合成

p-アセトキシスチレン100g、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル43g、アゾビスイソブチロニトリル6.5g、t-ドデシルメルカプタン1.8gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル141gをセパラブルフラスコに投入し、室温で攪拌して均一溶液とした。窒素雰囲気下、反応温度を80℃まで昇温させ攪拌下10時間重合した。重合終了後、反応液を大量のメタノールで再沈させて精製し、得られた重合体132gをプロピレングリコールモノメチルエーテル800gに溶解させ、これを減圧濃縮した。

次いで、重合体溶液約300g、トリエチルアミン60g、イオン交換水10g、メタノール300gをセパラブルフラスコに仕込み、攪拌、還流下、加水分解反応を行なった。その後、加水分解溶液を減圧濃縮し、多量のイオン交換水で再沈させて精製し、50℃にて真空乾燥することによりp-ヒドロキシスチレン/アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル（モル比で77/23）共重合体（Mw；9,600、Mw/Mn；1.49）104gを得た。この化合物を酸解離性基含有樹脂（A-3）とする。

【0082】

合成例4：酸解離性基含有樹脂（A-4）の合成

p-tert-ブトキシスチレン100g、アゾビスイソブチロニトリル4.7g、t-ドデシルメルカプタン1.5gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル100gをセパラブルフラスコに投入し、室温で攪拌して均一溶液とした。窒素雰囲気下、反応温度を80℃まで昇温させ攪拌下10時間重合した。重合終了後、反応液を大量のメタノールで再沈させて精製し、得られた重合体90gをプロピレングリコールモノメチルエーテル500gに溶解させ、これを減圧濃縮した。

次いで、重合体溶液約250g、10%硫酸水40gをセパラブルフラスコに仕込み、攪拌、還流下、加水分解反応を行なった。その後、多量のイオン交換水で再沈させて精製し、50℃にて真空乾燥することによりp-ヒドロキシスチレン重合体（Mw；10,800、Mw/Mn；1.58）60gを得た。

次に、p-ヒドロキシスチレン60g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500gをセパラブルフラスコに投入し、減圧濃縮を行なった。これに、ピリジニ

ウム-p-トルエンスルホン酸1.0gを加え均一溶液とした後、反応液にビニルシクロヘキシルエーテル20gを滴下し室温で10時間攪拌した。反応液にトリエチルアミンを多量のイオン交換水で再沈させて精製し、50℃にて真空乾燥することにより、ヒドロキシ基が28モル%シクロヘキシルオキシエチル化された重合体(Mw; 12,000、Mw/Mn; 1.75)70gを得た。この化合物を酸解離性基含有樹脂(A-4)とする。

【0083】

合成例5：酸解離性保護基付き化合物(C-8)の合成

1,2,4-トリヒドロキシベンゼン(アルドリッチ製)10gのプロピレングリコールモノメチルアセテート10重量%溶液にピリジニウム-p-トルエンスルホネート0.2gを加え均一溶液とした。減圧濃縮により25重量%にした後、溶液中にエチルビニルエーテル18gを滴下し室温で10時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン0.1gを加えた後、多量の水で再沈精製を繰り返した。最後に減圧乾燥を行ない、ヒドロキシ基が100%エトキシエチル化された化合物(C-8)を24g得た。

【0084】

合成例6：酸解離性保護基付き化合物(C-9)の合成

1,5-ジヒドロキシナフタレン(アルドリッチ製)10gのプロピレングリコールモノメチルアセテート10重量%溶液にピリジニウム-p-トルエンスルホネート0.2gを加え均一溶液とした。減圧濃縮により25重量%にした後、溶液中にエチルビニルエーテル5.5gを滴下し室温で10時間攪拌した。反応液にトリエチルアミン0.1gを加えた後、多量の水で再沈精製を繰り返した。最後に減圧乾燥を行ない、ヒドロキシ基が50%エトキシエチル化された化合物(C-9)を15g得た。

【0085】

合成例7：酸解離性保護基付き化合物(C-10)の合成

1,2,4-トリヒドロキシベンゼン(アルドリッチ製)10gのピリジン20重量%溶液にト-ブチルクロライド8gを滴下し室温で3時間攪拌した。反応液を多量の水で再沈精製を繰り返した。最後に減圧乾燥を行ない、ヒドロキシ基が35重量%ト-ブチル化された化合物(C-10)を14.5g得た。

【0086】

合成例8：アルカリ可溶性樹脂(D-1)の合成

p-ト-ブトキシスチレン100g、スチレン19.7g、アゾビスイソブチロニトリル8.1g、ト-ドデシルメルカプタン2.5gをプロピレングリコールモノメチルエーテル180gに溶解し80℃にて9時間重合反応を行なった。重合液をメタノールで再沈精製しMw7,200、Mw/Mnが1.80のp-ト-ブトキシスチレン/スチレン共重合体100gを得た。この共重合体および10重量%硫酸水50gをプロピレングリコールモノメチルエーテル300gに溶解し、90℃にて6時間加水分解反応を行なった。反応液を多量の水で中性になるまで再沈精製し、p-ヒドロキシスチレン/スチレン=75/25mole%共重合体Mw; 5200、Mw/Mn; 1.52)を70g得た。この化合物をアルカリ可溶性樹脂(D-1)とする。

【0087】

実施例および比較例中の各測定および評価は、下記の方法により実施した。

(1) MwおよびMw/Mn

東ソー(株)製高速GPC装置(型式「HLC-8120」)に東ソー(株)製のGPCカラム(商品名「G2000HXL」;2本、「G3000HXL」;1本、「G4000HXL」;1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶剤テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

(2) 感度

シリコンウェハー上に形成したレジスト被膜に電子線照射し、直ちにPEBを行なって、アルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅1

50 nmのライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) を1対1の線幅に形成する照射量を最適照射量とし、この最適照射量により感度を評価した。

(3) 解像度

(2) の最適照射量で照射したときに解像されるライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) の最小寸法 (nm) を解像度とした。

(4) ラフネス (LER)

設計線幅120 nmのライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) について、走査型電子顕微鏡によりラインパターンの断面寸法を測定し、最小寸法をL i n、最大寸法をL o u tとし (L o u t - L i n) をL dとして、L dの値により、下記基準で評価した。

×; L dが10.0 nmをこえる、△; L dが7.0 nmをこえ、10.0 nm未満、○; L dが7.0 nm未満。

【0088】

実施例1～14および比較例1～5

表1、表2 (但し、部は重量に基づく) に示す各成分を混合して均一溶液とした後、孔径0.2 μmのメンブランフィルターでろ過し異物を除去して、レジスト溶液を調整した。その後、これらのレジスト溶液を6インチのシリコンウェハーに回転塗布し、膜厚200 nmのレジスト被膜を形成した。次いで、簡易型の電子線描画装置 (日立社製、型式「HL700D-M」、出力; 50 KeV、電流密度; 4.5 アンペア) を用いてレジスト被膜に電子線を照射した。照射後、表3、表4に示す条件でPEBを行ない、次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを2.38重量%含む水溶液を用い、パドル法により、23℃で60秒間現像を行なった。その後、水で30秒間洗浄し、乾燥して、ポジ型、ネガ型のレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの評価結果を表3、表4に示す。

【0089】

実施例および比較例で用いた材料を以下に示す。

(1) 酸解離性基含有樹脂 (A)

A-1: 合成例1

A-2: 合成例2

A-3: 合成例3

A-4: 合成例4

(2) 酸発生剤 (B)

B-1: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート (TPST)

B-2: トリフェニルスルホニウム1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル) エタンスルホネート (TPSNT)

B-3: トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート (TPSTS)

B-4: N-(トルフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド (TSBD)

(3) 化合物 (C)

C-1: 1,4-ジヒドロキシベンゼン

C-2: 1,2,4-トルヒドロキシベンゼン

C-3: 1,4-ジヒドロキシ-2-ナフトエ酸

C-4: 2,3,5-トリメチル-1,4-ジヒドロキシベンゼン

C-5: 1,4-ジヒドロキシアントラキノン

C-6: 1,4-ジヒドロキシナフタレン

C-7: 1,5-ジヒドロキシナフタレン

C-8: 合成例5

C-9: 合成例6

C-10: 合成例7

(4) アルカリ可溶性樹脂 (D)

D - 1 : 合成例 8

D - 2 : p - ヒドロキシスチレン / スチレン = 78 / 22 (モル比) 共重合体 (Mw ; 3 , 100、Mw / Mn ; 1.13、日本曹達 (株) 製 VPS3020)

(5) 酸架橋剤 (E)

E - 1 : N,N,N,N, - テトラ (メトキシメチル) グリコールウリル

E - 2 : N,N,N,N,N,N - ヘキサ (メトキシメチル) メラミン

(6) 酸拡散制御剤 (F)

F - 1 : トリ - n - オクチルアミン

F - 2 : 2 - フェニルベンズイミダゾール

(7) 溶剤 (G)

G - 1 : 乳酸エチル

G - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0090】

【表1】

ポジ型レジスト組成物

		酸解離性樹脂 (部)	酸発生剤 (部)	化合物C (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶剤 (部)
実施例	1	A-1 (100)	B-1 (7)	C-1 (5)	F-1 (0.6)	G-1 (1000)
	2	A-2 (100)	B-2 (10)	C-2 (5)	F-1 (0.6)	G-2 (1000)
	3	A-3 (100)	B-3 (8)	C-3 (7)	F-1 (0.6)	G-1 (1000)
	4	A-4 (100)	B-4 (8)	C-4 (5)	F-2 (0.2)	G-2 (1000)
	5	A-1 (100)	B-1 (7)	C-5 (7)	F-2 (0.6)	G-1 (1000)
	6	A-2 (100)	B-2 (10)	C-6 (7)	F-1 (0.6)	G-2 (1000)
	7	A-3 (100)	B-3 (8)	C-7 (7)	F-1 (0.6)	G-1 (1000)
	8	A-1 (100)	B-2 (10)	C-8 (10)	F-1 (0.6)	G-2 (1000)
	9	A-2 (100)	B-2 (10)	C-9 (10)	F-1 (0.6)	G-2 (1000)
	10	A-2 (100)	B-2 (10)	C-10 (7)	F-1 (0.6)	G-2 (1000)
比較例	1	A-1 (100)	B-1 (7)	-	F-1 (0.6)	G-1 (1000)
	2	A-2 (100)	B-2 (10)	-	F-1 (0.6)	G-2 (1000)
	3	A-2 (100)	B-2 (10)	-	F-1 (0.3)	G-2 (1000)

【表2】

ネガ型レジスト組成物

		アルカリ可溶性樹脂 (部)	酸発生剤 (部)	化合物C (部)	酸架橋剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶剤 (部)
実施例	11	D-1 (100)	B-2 (5)	C-2 (5)	E-1 (7)	F-1 (0.4)	G-2 (1000)
	12	D-2 (100)	B-4 (8)	C-6 (7)	E-1 (7)	F-2 (0.1)	G-2 (1000)
	13	D-1 (100)	B-2 (5)	C-8 (10)	E-1 (7)	F-1 (0.4)	G-2 (1000)
	14	D-2 (100)	B-4 (8)	C-9 (10)	E-1 (7)	F-2 (0.1)	G-2 (1000)
比較例	4	D-1 (100)	B-2 (5)	-	E-1 (7)	F-1 (0.4)	G-2 (1000)
	5	D-1 (100)	B-2 (5)	-	E-1 (7)	F-1 (0.2)	G-2 (1000)

【表3】

ポジ型レジスト組成物の評価

		描画前ベーク(PB)		描画後ベーク(PEB)		感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (nm)	LER
		温度(°C)	時間(sec)	温度(°C)	時間(sec)			
実施例	1	130	90	130	90	6.0	80	○
	2	130	90	130	90	7.0	70	○
	3	130	90	130	90	6.0	80	○
	4	100	90	110	90	5.5	70	○
	5	130	90	130	90	7.0	80	○
	6	130	90	130	90	7.0	70	○
	7	130	90	130	90	6.5	70	○
	8	130	90	130	90	4.5	70	○
	9	130	90	130	90	5.0	60	○
	10	130	90	130	90	4.5	60	○
比較例	1	130	90	130	90	12.0	80	○
	2	130	90	130	90	13.0	70	○
	3	130	90	130	90	6.5	100	×

【表4】

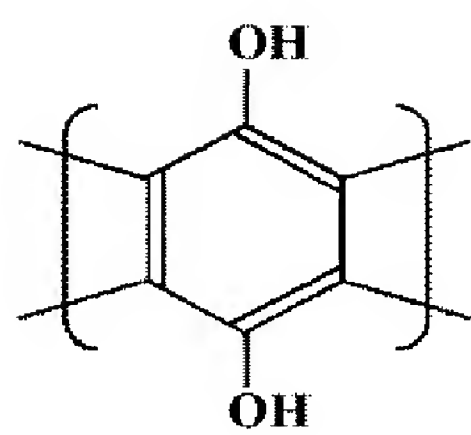
ネガ型レジスト組成物の評価

		描画前ベーク(PB)		描画後ベーク(PEB)		感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度 (nm)	LER
		温度(°C)	時間(sec)	温度(°C)	時間(sec)			
実施例	11	100	90	120	90	8.0	90	△
	12	100	90	120	90	8.5	100	○
	13	100	90	120	90	6.5	90	△
	14	100	90	120	90	7.0	100	○
比較例	4	100	90	120	90	13.0	90	△
	5	100	90	120	90	8.0	130	×

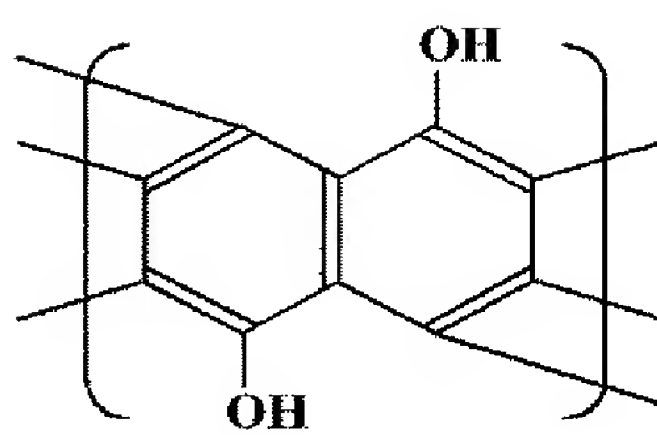
【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明のポジ型、ネガ型レジスト組成物は、感度、解像度、ラフネス、特にEBリソグラフィーの問題点であるスループットに対し影響の大きな高感度を達成することができるので、これからさらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型レジストとして極めて有用である。



(1)



(2)

【選択図】

無